

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2001188347 (A)

Publication date: 2001-07-10

Inventor(s): ISHII HIROYUKI; DOUKI KATSUJI; KAJITA TORU; SHIMOKAWA TSUTOMU

Applicant(s): JSR CORP

Classification:

- **international:** **G03F7/039; C08K5/00; C08L33/14; C08L45/00; H01L21/027; G03F7/039; C08K5/00; C08L33/00; C08L45/00; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; C08K5/00; C08L33/14; C08L45/00; H01L21/027**

- **European:**

Application number: JP20000137757 20000510

Priority number(s): JP20000137757 20000510; JP19990296028 19991018

Abstract of JP 2001188347 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition excellent in shelf stability, having high transparency to radiation and excellent also in basic physical properties as a resist such as dry etching resistance, sensitivity, resolution and pattern shape. **SOLUTION:** The radiation sensitive resin composition contains (A) an acid- dissociable group-containing resin having repeating units derived from a (meth) acrylic acid derivative having an alicyclic skeleton containing an oxygen- or nitrogen-containing polar group typified by 3-hydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate or 3-(8'-cyanotetracyclo[4.4.0.12.5.17,10]dodecyl (meth)acrylate and repeating units derived from another (meth)acrylic acid derivative having an alicyclic skeleton typified by 2-methyl-2-adamantyl (meth) acrylate and convertible to an alkali- soluble resin when the acid-dissociable group is dissociated and (B); a radiation sensitive acid generating agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-188347
(P2001-188347A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	
45/00		45/00	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 36 頁)			

(21)出願番号 特願2000-137757(P2000-137757)

(22)出願日 平成12年5月10日(2000.5.10)

(31)優先権主張番号 特願平11-296028

(32)優先日 平成11年10月18日(1999.10.18)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 石井 寛之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 銅木 克次

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

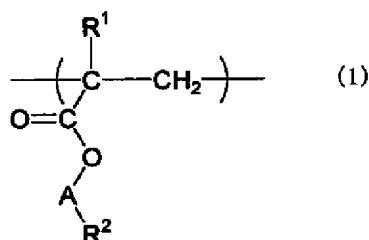
【課題】 組成物としての保存安定性が優れ、かつ放射線に対する透明性が高く、しかもドライエッチング耐性、感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れた感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A)3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、3-(8'-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)(メタ)アクリレート等で代表される酸素含有極性基または窒素含有極性基を含有する脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸誘導体由来の繰返し単位と、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等で代表される脂環式骨格を有する他の(メタ)アクリル酸誘導体由来の繰返し単位とを有する酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項１】（Ａ）下記一般式（１）で表される繰返し単位および下記一般式（２）で表される繰返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

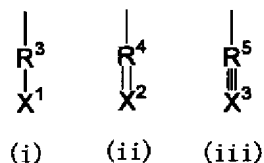
【化1】



〔一般式（１）において、 R^1 は水素原子、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルコシル基または炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基を示し、 A は単結合または主鎖炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示し、 R^2 は下記式

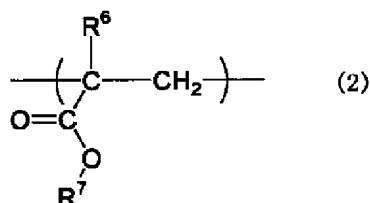
(i) (但し、 R^3 は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示し、 X^1 は1価の酸素含有極性基または1価の窒素含有極性基を示す。)、式(ii) (但し、 R^4 は炭素数4～20の3価の脂環式炭化水素基を示し、 X^2 は2価の酸素含有極性基または2価の窒素含有極性基を示す。)または式(iii) (但し、 R^5 は炭素数4～20の4価の脂環式炭化水素基を示し、 X^3 は3価の酸素含有極性基または3価の窒素含有極性基を示す。)

【化2】



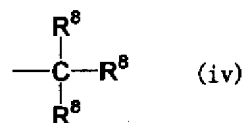
で表される基を示す。]

【化3】



〔一般式(2)において、R⁶ は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコシル基または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基を示し、R⁷ は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基または下記式(iv)

【化4】

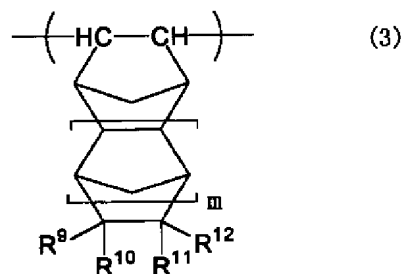


(但し、各R⁸ は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示し、かつ少なくとも1つのR⁸ が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であるか、あるいは何れか2つのR⁸ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR⁸ が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。)で表される基を示す。]

【請求項2】 (A)成分における一般式(1)で表される繰返し単位中の R^3 、 R^4 および R^5 の各脂環式炭化水素基並びに一般式(2)で表される繰返し単位中の R^7 の1価の脂環式炭化水素基および R^8 の1価もしくは2価の脂環式炭化水素基が相互に独立に、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロドデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基であることを特徴とする請求項1記載の感放射性樹脂組成物。

【請求項３】（Ａ）成分が一般式（１）で表される繰返し単位、一般式（２）で表される繰返し単位および下記一般式（３）で表される繰返し単位を有することを特徴とする請求項１または請求項２記載の感放射線性樹脂組成物。

【化5】



〔一般式(3)において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換の炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐状の炭素数1~6のアルコキシル基または炭素数2~20の酸解離性基を示し、 m は0、1または2の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザ一あるいはArFエキシマレーザ一等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如

き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工技術が必要になるとされている。従来のリソグラフィプロセスにおいては、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、近紫外線ではサブクォーターミクロン以下のレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、 $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長 248nm ）あるいはArFエキシマレーザー（波長 193nm ）が注目されている。前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間における化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。このような化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報に、カルボン酸のトープチルエステル基またはフェノールのトープチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するトープチルエステル基やトープチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用する場合、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。また現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかもレジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる

問題もあった。

【0003】一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。また、化学増幅型感放射線性組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂環族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂環族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかしながら、従来の脂環族環を導入した化学増幅型感放射線性組成物では、酸解離性官能基として、酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）あるいは酸により比較的解離し難い基（例えば、トープチルエステル基やトープチルカーボネート基等のトープチル系官能基）が一般に用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分を用いる場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分を用いる場合は、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。しかも、これらの組成物は、樹脂成分が脂環族環を有するため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板接着性についても問題があった。そこで、放射線に対する透明性が高く、しかも保存安定性、ドライエッチング耐性、感度、解像度、パターン形状等に優れ、また基板接着性も良好な化学増幅型感放射線性組成物の開発が求められている。

【0004】

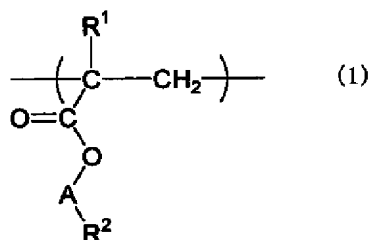
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、に感応する化学増幅型レジストとして、組成物としての保存安定性が優れ、かつ放射線に対する透明性が高く、しかもドライエッチング耐性、感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 下記一般式(1)で表される繰返し単位(I)および下記一般式(2)で表される繰返し単位(II)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【0006】

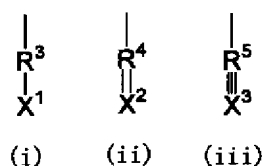
【化6】



【0007】〔一般式(1)において、R¹は水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基を示し、Aは単結合または主鎖炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示し、R²は下記式(i)(但し、R³は炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を示し、X¹は1価の酸素含有極性基または1価の窒素含有極性基を示す。)、式(ii)(但し、R⁴は炭素数4~20の3価の脂環式炭化水素基を示し、X²は2価の酸素含有極性基または2価の窒素含有極性基を示す。)または式(iii)(但し、R⁵は炭素数4~20の4価の脂環式炭化水素基を示し、X³は3価の酸素含有極性基または3価の窒素含有極性基を示す。)

【0008】

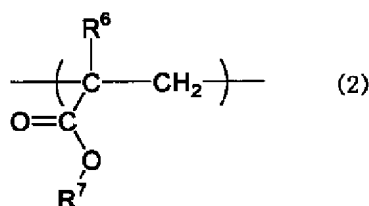
【化7】



【0009】で表される基を示す。〕

【0010】

【化8】

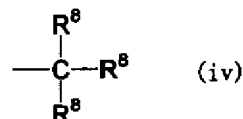


【0011】〔一般式(2)において、R⁶は水素原

子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基を示し、R⁷は炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基または下記式(iv)

【0012】

【化9】



【0013】(但し、各R⁸は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基を示し、かつ少なくとも1つのR⁸が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であるか、あるいは何れか2つのR⁸が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR⁸が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。)で表される基を示す。〕により達成される。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という。)および前記一般式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という。))を必須の構成単位とするアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。樹脂(A)における繰返し単位(1)および繰返し単位(2)は、それらのカルボン酸エステル基が酸解離性を有し、後述する酸発生剤(B)から発生した酸的作用により解離してカルボキシル基を形成することにより、樹脂(A)をアルカリ可溶性とする作用を示す単位である。本発明においては、樹脂(A)を含有することにより、レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0015】一般式(1)において、R¹の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。また、R¹の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等を挙げることができる。また、R¹の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシ

アルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等を挙げることができる。これらの R^1 のうち、特に、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基等が好ましい。

【0016】一般式(1)において、Aの主鎖炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1-メチル-1,1-エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等を挙げることができる。これらのアルキレン基のうち、特に、メチレン基が好ましい。

【0017】一般式(1)において、 R^3 、 R^4 および R^5 の炭素数4~20の各脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロデカン骨格や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン骨格を有する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等の脂環式骨格を有する基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基や、これらの基を前記直鎖状、分岐状または環状のアルキル基で置換した基等が好ましく、特に、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基や、これらの基をメチル基あるいはエチル基で置換した基等が好ましい。

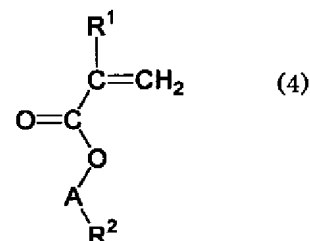
【0018】一般式(1)において、 X^1 、 X^2 および X^3 のうち、酸素含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、 $=O$ 基）；アルド基（即ち、 $-CHO$ 基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロ

キシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基等を挙げることができる。また窒素含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等を挙げることができる。これらの酸素含有極性基および窒素含有極性基のうち、特に、ヒドロキシル基、オキシ基、アルド基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0019】繰返し単位(1)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(4)で表される(メタ)アクリル酸誘導体（以下「(メタ)アクリル酸誘導体(4)」という。）を挙げることができる。

【0020】

【化10】

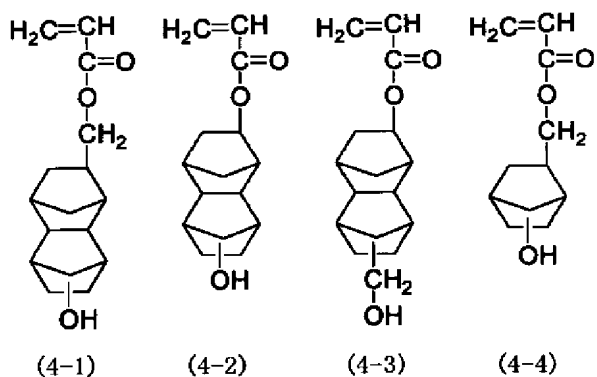


〔一般式(4)において、 R^1 、 R^2 および A は一般式(1)のそれぞれ R^1 、 R^2 および A と同義である。〕

【0021】(メタ)アクリル酸誘導体(4)の具体例としては、下記式(4-1)~(4-127)で表される化合物等を挙げることができる。

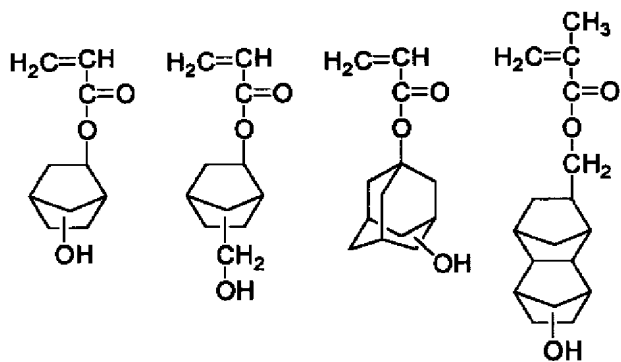
【0022】

【化11】



【0023】

【化12】



(4-5)

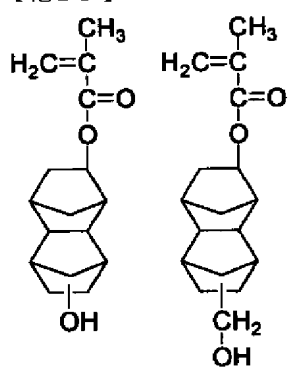
(4-6)

(4-7)

(4-8)

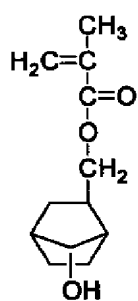
【0024】

【化13】

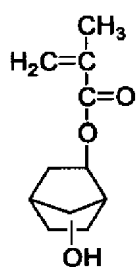


(4-9)

(4-10)



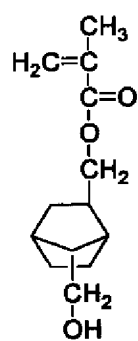
(4-11)



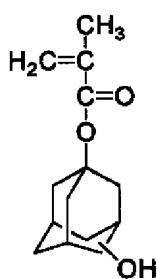
(4-12)

【0025】

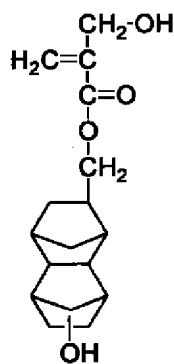
【化14】



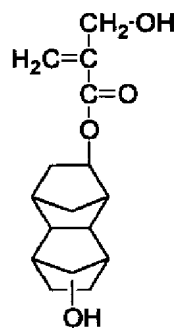
(4-13)



(4-14)



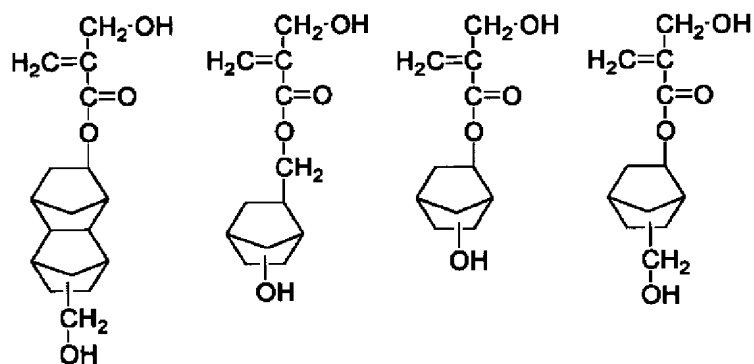
(4-15)



(4-16)

【0026】

【化15】



(4-17)

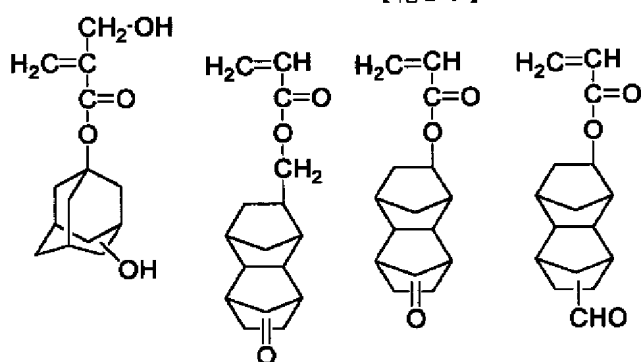
(4-18)

(4-19)

(4-20)

【0027】

【化16】



(4-21)

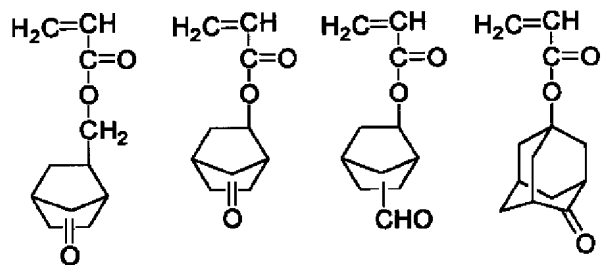
(4-22)

(4-23)

(4-24)

【0028】

【化17】



(4-25)

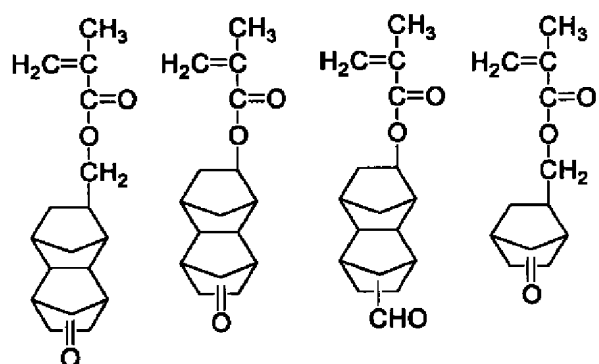
(4-26)

(4-27)

(4-28)

【0029】

【化18】



(4-29)

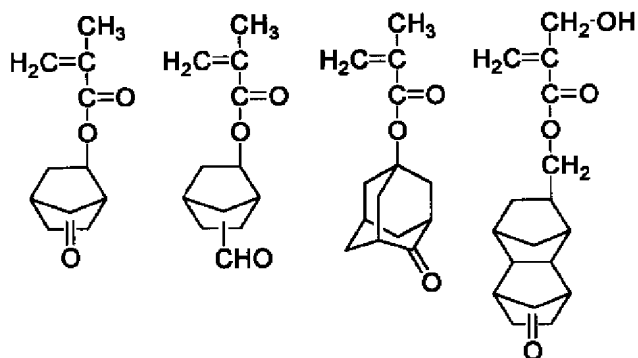
(4-30)

(4-31)

(4-32)

【0030】

【化19】



(4-33)

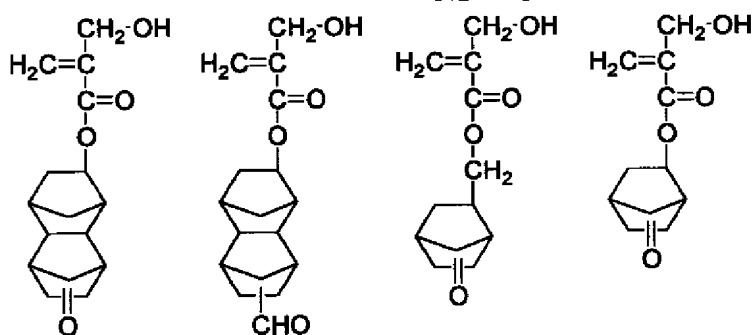
(4-34)

(4-35)

(4-36)

【0031】

【化20】



(4-37)

(4-38)

(4-39)

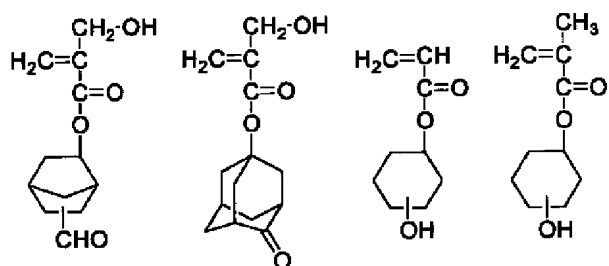
(4-40)

【0032】

【0033】

【化21】

【化22】

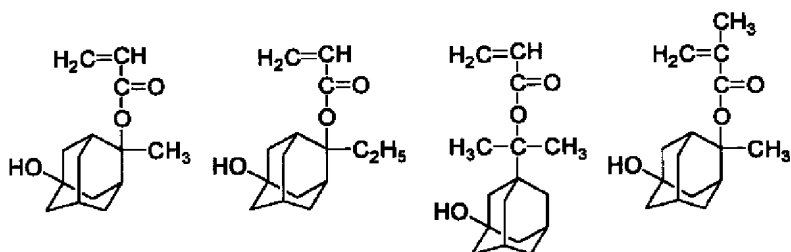


(4-41)

(4-42)

(4-43)

(4-44)



(4-45)

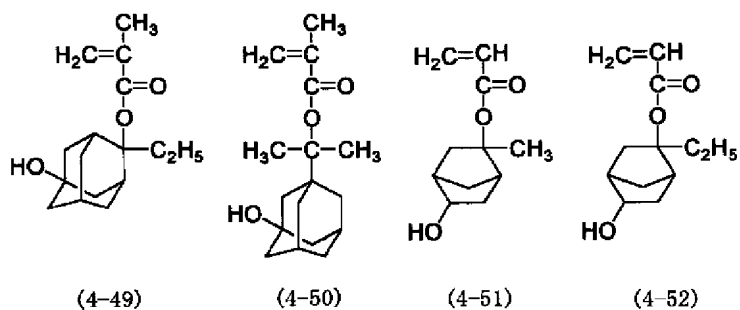
(4-46)

(4-47)

(4-48)

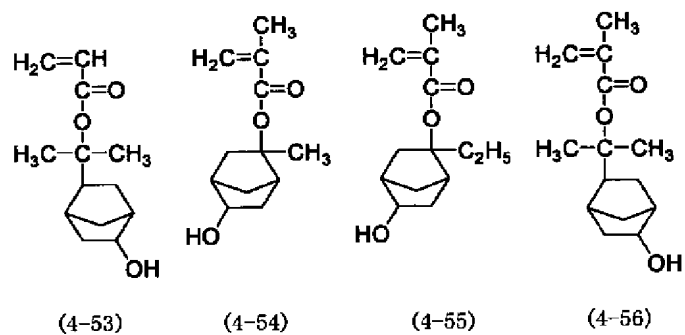
【0034】

【化23】



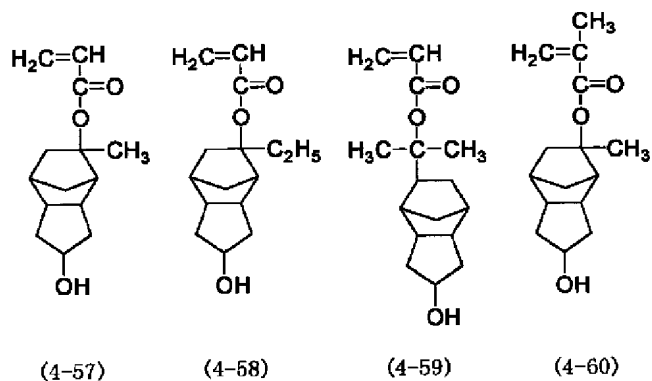
【0035】

【化24】



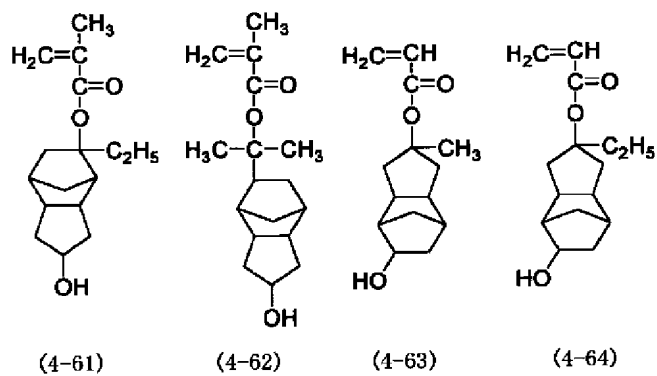
【0036】

【化25】



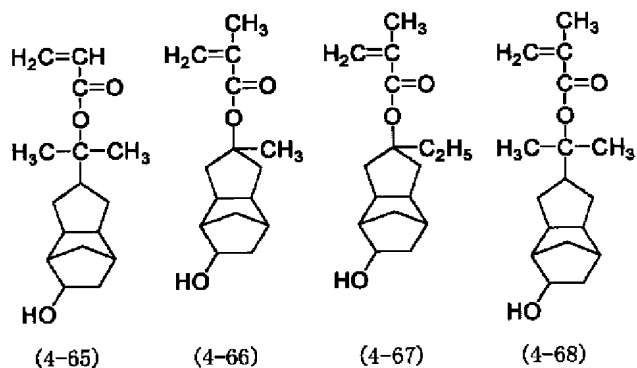
【0037】

【化26】



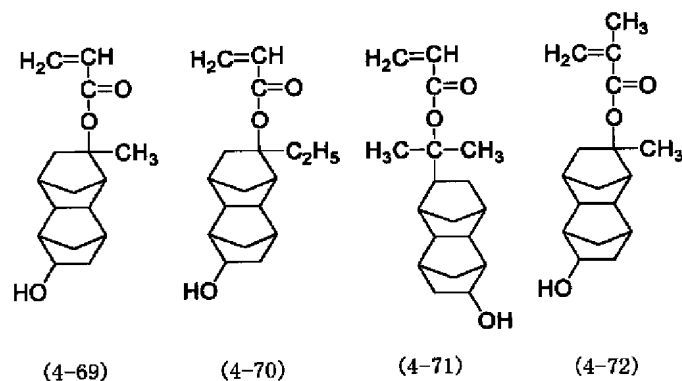
【0038】

【化27】



【 0 0 3 9 】

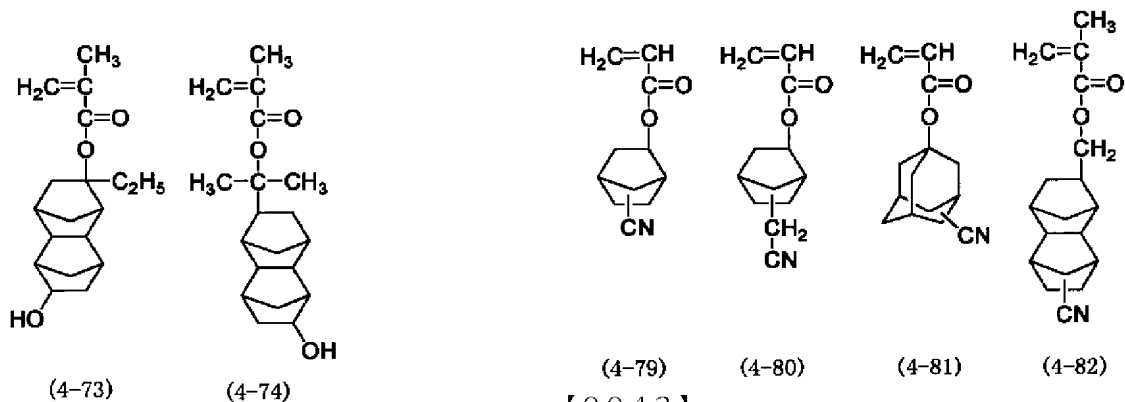
【 化 2 8 】



【 0 0 4 0 】

【 化 3 1 】

【 化 2 9 】

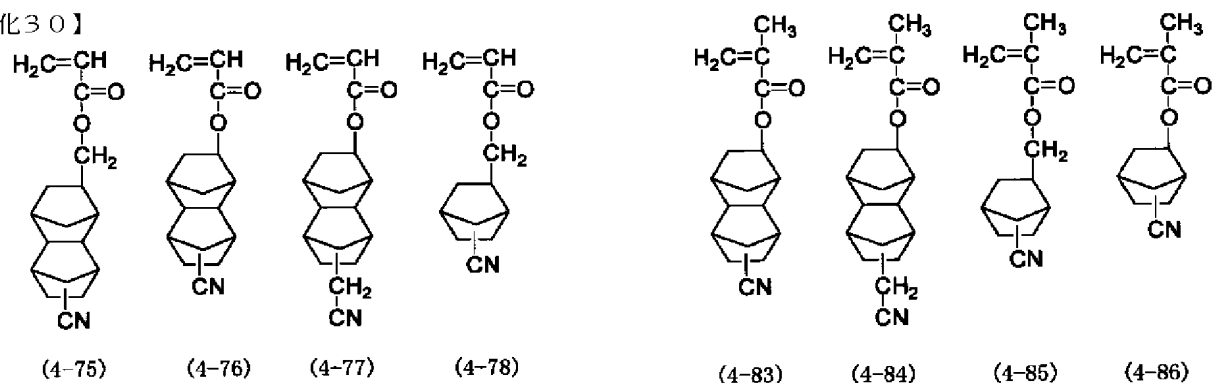


【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 3 】

【 化 3 0 】

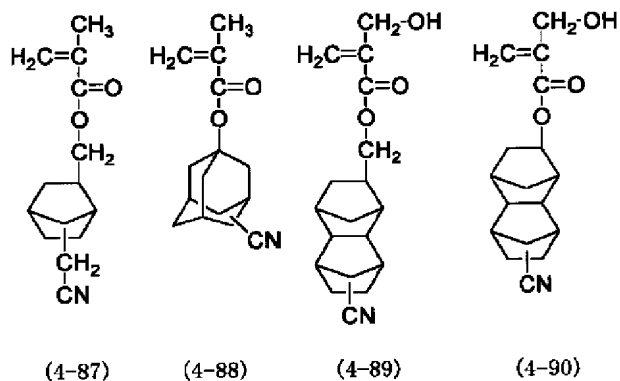
【 化 3 2 】



【 0 0 4 2 】

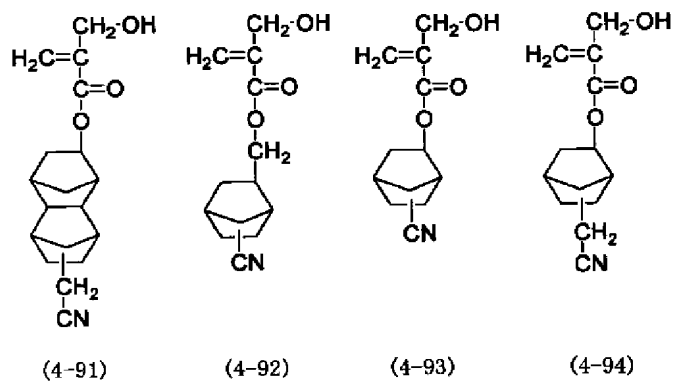
【 0 0 4 4 】

【 化 3 3 】



【 0 0 4 5 】

【 化 3 4 】

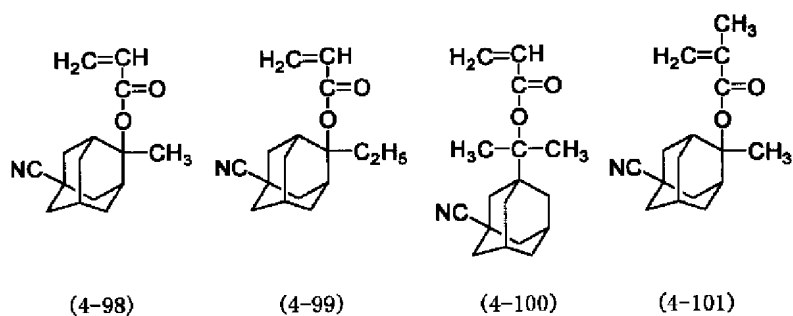
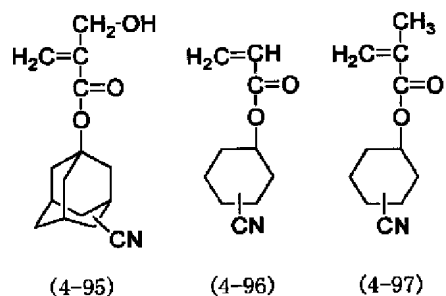


【 0 0 4 6 】

【 0 0 4 7 】

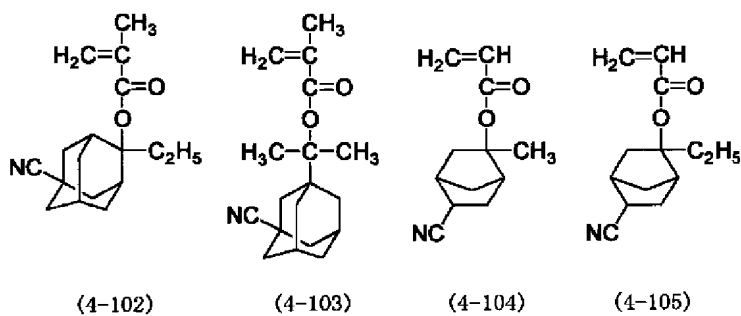
【 化 3 5 】

【 化 3 6 】



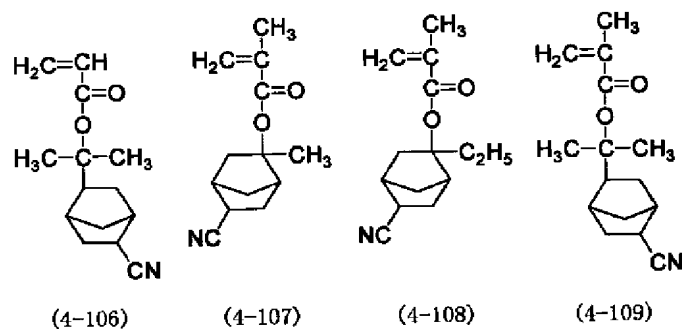
【 0 0 4 8 】

【 化 3 7 】



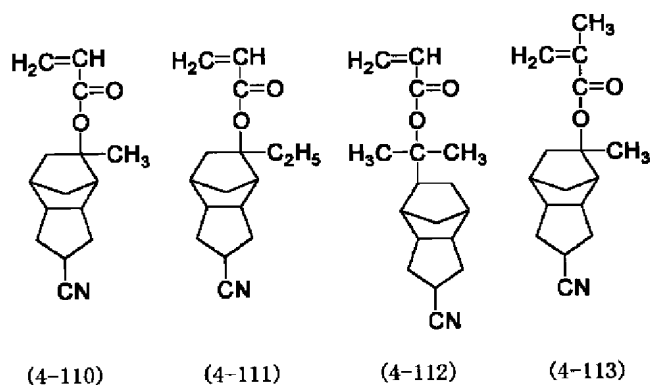
【 0 0 4 9 】

【 化 3 8 】



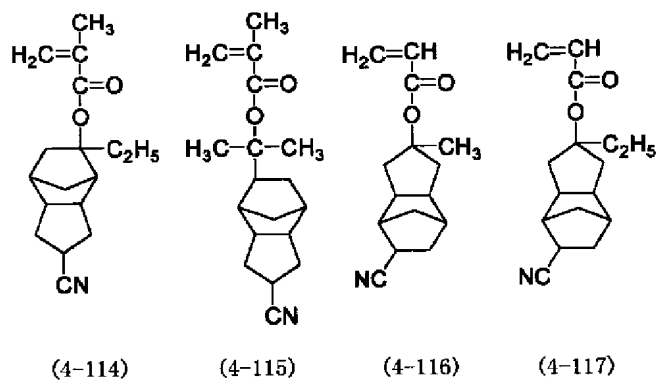
【 0 0 5 0 】

【 化 3 9 】



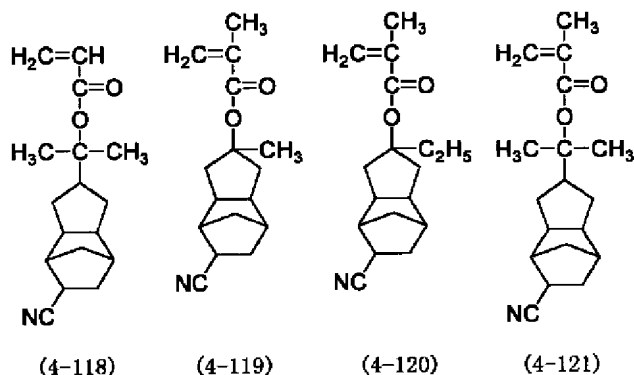
【 0 0 5 1 】

【 化 4 0 】



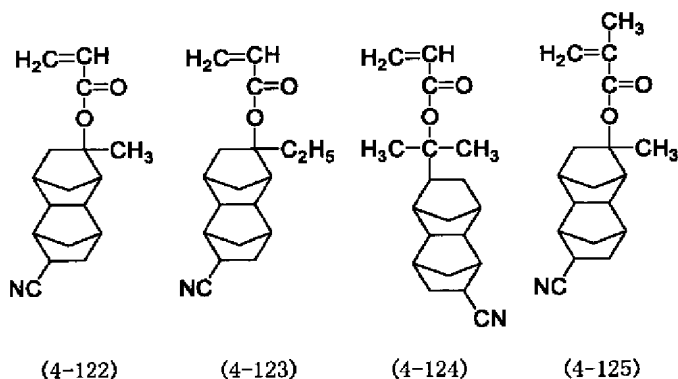
【 0 0 5 2 】

【 化 4 1 】



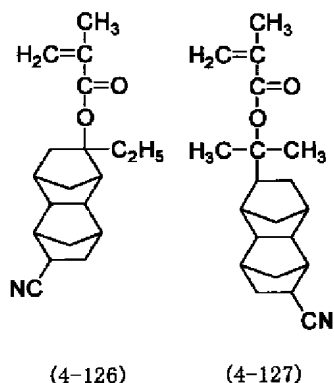
【 0053】

【化42】



【 0054】

【化43】



【0055】これらの(メタ)アクリル酸誘導体(4)のうち、特に、式(4-1)、式(4-2)、式(4-4)、式(4-5)、式(4-7)、式(4-9)、式(4-12)、式(4-14)、式(4-28)または式(4-35)で表される化合物等が好ましい。樹脂(A)において、繰返し単位(4)は、単独または2種以上が存在することができる。

【0056】樹脂(A)において、繰返し単位(1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~85モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは15~70モル%である。この場合、繰返し単位(1)の含有率が5モル%未満では、得られるレジストの基板への接着性が低下する傾向があり、一方、85モル%を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向があ

る。

【0057】次に、一般式(2)において、 R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。また、 R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。また、 R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等を挙げることができる。これらの R^6 のうち、特に、水素原子、メチル基等が好ましい。

【0058】一般式(2)において、 R^7 および R^8 の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基並びに2つの R^8 が相互に結合して形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格や、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン

等のシクロアルカン骨格を有する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等の脂環式骨格を有する基を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、特に、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロドデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基や、これらの基を前記直鎖状、分岐状または環状のアルキル基で置換した基等が好ましく、特に、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロドデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基や、これらの基をメチル基あるいはエチル基で置換した基等が好ましい。

【0059】また、 R^8 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

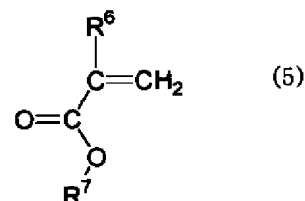
【0060】さらに、一般式(2)における式(iv)で表される基としては、何れか2つの R^8 が相互に結合して、炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基、好まし

くはアダマンタン骨格、ノルボルナン骨格、トリシクロデカン骨格およびテトラシクロドデカン骨格の群から選ばれる脂環式骨格を有する基並びにこれらの基をメチル基あるいはエチル基で置換した基の群から選ばれる基を形成し、残りの R^8 が炭素数1～4の鎖状アルキル基である基が望ましい。

【0061】繰返し単位(2)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(5)で表される(メタ)アクリル酸誘導体(以下、「(メタ)アクリル酸誘導体(5)」という。)を挙げることができる。

【0062】

【化44】

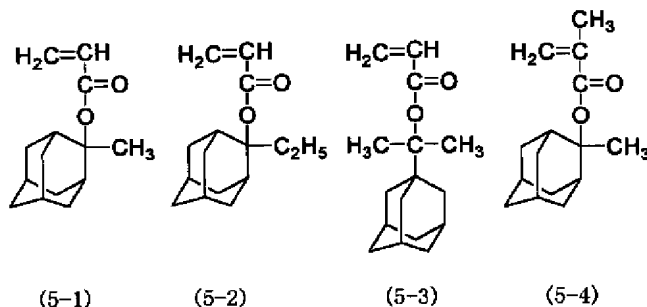


〔一般式(5)において、 R^6 および R^7 は一般式(2)のそれぞれ R^8 および R^7 と同義である。〕

【0063】(メタ)アクリル酸誘導体(5)の具体例としては、下記式(5-1)から(5-30)で表される化合物等を挙げることができる。

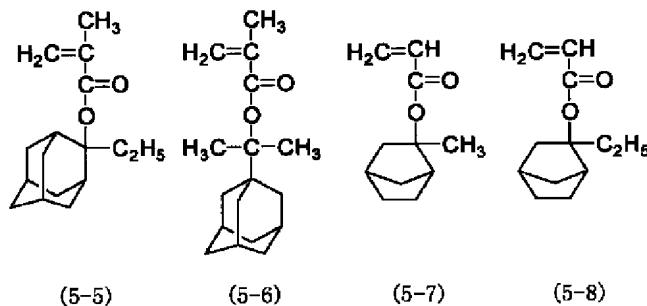
【0064】

【化45】



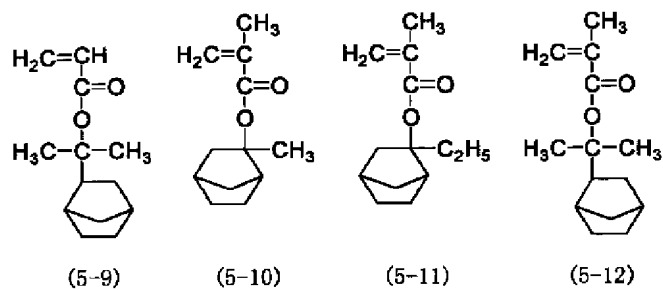
【0065】

【化46】



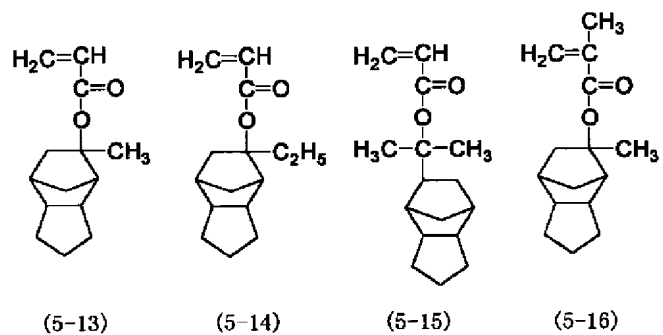
【0066】

【化47】



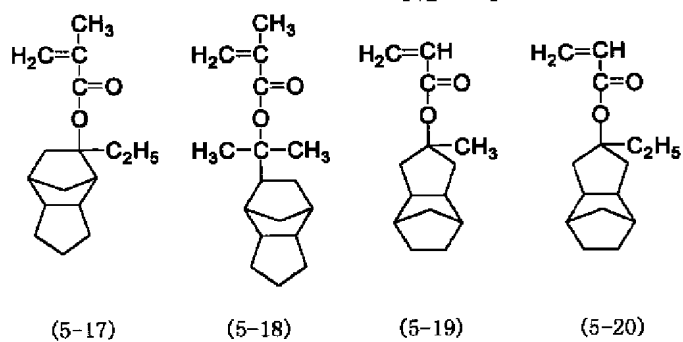
【 0067 】

【 化 48 】



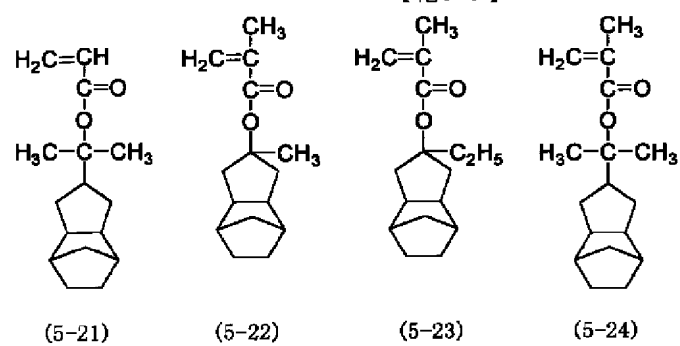
【 0068 】

【 化 49 】



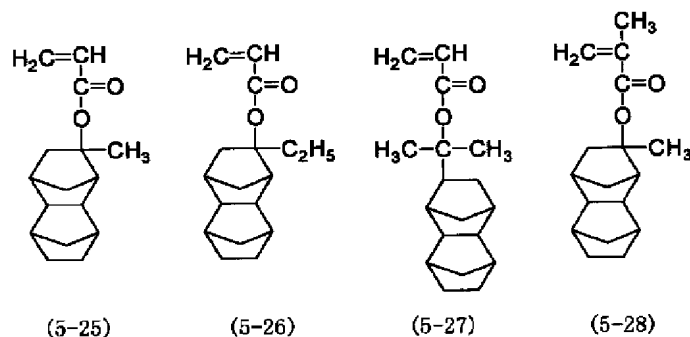
【 0069 】

【 化 50 】

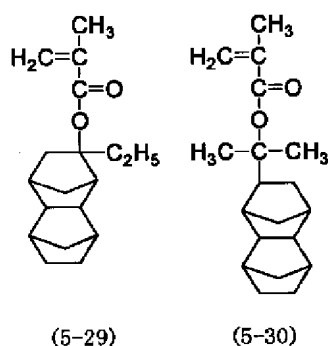


【 0070 】

【 化 51 】



【 0 0 7 1 】
【 化 5 2 】

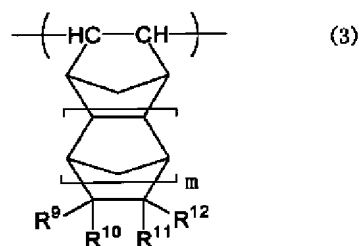


【 0 0 7 2 】これらの（メタ）アクリル酸誘導体（５）のうち、式（５－１）、式（５－２）、式（５－３）、式（５－５）、式（５－６）または式（５－７）で表される化合物等が好ましい。樹脂（Ａ）において、繰返し単位（２）は、単独でまたは２種以上が存在することができる。

【 0 0 7 3 】樹脂（Ａ）において、繰返し単位（２）の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、５～７０モル％、好ましくは５～６０モル％、さらに好ましくは５～５０モル％である。この場合、繰返し単位（２）の含有率が５モル％未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方７０モル％を超えると、得られるレジストの基板への接着性が低下する傾向がある。

【 0 0 7 4 】さらに、樹脂（Ａ）は、他の重合性不飽和単量体に由来する繰返し単位（以下、「他の繰返し単位」という。）を１種以上有することもできる。好ましい他の繰返し単位としては、例えば、下記一般式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」という。）を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】
【 化 5 3 】



〔一般式（３）において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換の炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐状の炭素数１～６のアルコキシル基または炭素数２～２０の酸解離性基を示し、 m は０、１または２の整数である。〕

【 0 0 7 6 】一般式（３）において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の置換もしくは非置換の炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、２-メチルプロピル基、１-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ヘプチル基、 n -ヘキシル基等を挙げることができる。

【 0 0 7 7 】また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の置換もしくは非置換の炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、２-メチルプロポキシ基、１-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【 0 0 7 8 】また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の炭素数２～２０の酸解離性基（以下、「酸解離性基（ i ）」という。）としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、２-メチルプロポキシカルボニル基、１-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカル

ルボニル基、 n -ヘプチルオキシカルボニル基、 n -オクチルオキシカルボニル基、 n -デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4- n -ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4- n -ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4- n -ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、4- n -ブチルフェネチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1- n -プロポキシエトキシカルボニル基、1- i -プロポキシエトキシカルボニル基、1- n -ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1- n -ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'- n -ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-(シクロ)アルキルオキシエトキシカルボニル基；1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'- n -ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アリーロキシエトキシカルボニル基；1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'- n -ブチルベンジルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

【0079】メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、4- n -ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、 i -プロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、4- n -ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシ

カルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキシカルボニルメチル基、4- n -ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4- n -ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

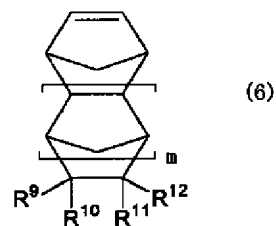
【0080】2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2- n -プロポキシカルボニルエチル基、2- i -プロポキシカルボニルエチル基、2- n -ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2- n -ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'- n -ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の2-(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基；2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'- n -ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'- n -ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'- n -ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、テトラヒドロフランオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0081】これらの酸解離性基(i)のうち、基-COOR'〔但し、R'は炭素数1~19の(シクロ)アルキル基を示す。〕または基-COOCH₂COOR''〔但し、R''は炭素数1~17の(シクロ)アルキル基を示す。〕に相当するものが好ましく、特に好ましくは、 n -ブトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基である。また、一般式(3)における m としては、0または1が好ましい。

【0082】繰返し単位(3)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(6)で表されるノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(6)」という。)を挙げることができる。

【0083】

【化54】



〔一般式(6)において、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²および m は一般式(3)のそれぞれR⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²

およびmと同義である。]

【0084】ノルボルネン誘導体(6)のうち、mが0で、かつ酸解離性基(i)を有する化合物の具体例としては、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-i-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(4'-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0085】5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-i-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4'-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルビシクロ[

2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-tert-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0086】5,6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(エトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-プロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(i-プロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-メチルプロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-メチルプロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(tert-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(4'-tert-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(フェノキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(tert-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0087】また、ノルボルネン誘導体(6)のうち、mが1で、かつ酸解離性基(i)を有する化合物の具体例としては、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8

-トキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(4'-トブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-トキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、
 【0088】8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トブチルシクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(4'-トブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トブチルシクロヘキシルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が挙げることができる。

]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0089】8,9-ジ(メトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(エトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(n-プロポキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(i-プロポキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(n-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(2'-メチルプロポキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(1'-メチルプロポキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(トブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(フェノキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(1'-エトキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(1'-シクロヘキシルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(トブチルシクロヘキシルメトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が挙げることができる。

【0090】また、ノルボルネン誘導体(6)のうち、酸解離性基(i)をもたない化合物の具体例としては、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が挙げることができる。

$2,5, 17,10$]ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-フルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、

【0091】8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 9-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、

【0092】8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロビル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8- $(2', 2', 2')$ -トリフルオロカルボキシエチ

ル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン、8-メチル-8- $(2', 2', 2')$ -トリフルオロカルボキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

【0093】これらのノルボルネン誘導体(6)のうち、特に、5- α -ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10]ドデカ-3-エン等が好ましい。

【0094】さらに、繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6.2.1.0^{1,8}]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6.2.1.0^{1,8}]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,12]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17,10.0^{1,6}]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.19,12.0^{8,13}]ペンタデカ-3-エンのほか、

【0095】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -エトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β - n -プロボキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β - i -プロボキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β - n -ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(2-メチルプロボキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-メチルプロボキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β - α -ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -シクロヘキシルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(4- α -ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -フェノキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メ

タ) アクリロイルオキシ- β - γ -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、

【0096】 α -メトキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -エトキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α - n -プロポキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α - i -プロポキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α - n -ブトキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(2-メチルプロポキシ)カルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(1-メチルプロポキシ)カルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α - γ -ブトキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -シクロヘキシルオキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(4- γ -ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -フェノキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α - γ -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン等の酸解離性基を有する(メタ) アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0097】 α -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -エチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メトキシ- γ -ブチロラクトン、 β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -フルオロ- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチ

ロラクトン、 α -エチル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α 、 α -ジメチル- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メトキシ- β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- δ -メバロノラクトン等の酸解離性基をもたない(メタ) アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0098】(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n -プロピル、(メタ) アクリル酸 i -プロピル、(メタ) アクリル酸 n -ブチル、(メタ) アクリル酸 γ -ブチル等の他の(メタ) アクリル酸エステル類； α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル等の α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ) アクリルアミド、 N 、 N -ジメチル(メタ) アクリルアミド等の不飽和アミド化合物； N -ビニル- ϵ -カプロラクタム、 N -ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、 N -ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類等の単官能性単量体や、メチレングリコールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート等の多官能性単量体等を挙げることができる。

【0099】これらの繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位を与える単量体のうち、無水マレイン酸、(メタ) アクリロイルオキシラクトン化合物等が好ましく、特に、無水マレイン酸、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- δ -メバロノラクトン等が好ましい。なお、無水マレイン酸は、ノルボルネン誘導体(6)との共重合性が良好であり、樹脂(A)がノルボルネン誘導体(6)に由来する繰返し単位(3)を有する場合、無水マレイン酸をノルボルネン誘導体(6)と共重合させることにより、得られる樹脂(A)の分子量を所望の値にまで大きくすることができる。前記繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0100】樹脂(A)において、繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、60モル%以下、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは10～40モル%であり、また繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位の含有率は、通常、60モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。この場合、繰返し単位(3)およびそれ以外の他の繰返し単位の各含有率が60モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

【0101】樹脂(A)は、例えば、(メタ)アクリル酸誘導体(4)および(メタ)アクリル酸誘導体(5)を、場合により他の繰返し単位を与える単量体とともに、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で共重合することにより製造することができる。共重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0102】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000～300,000、好ましくは4,000～200,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。なお、本発明における樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、感放射線性樹脂組成物のレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等がさらに改善される。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0103】酸発生剤(B)

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する

感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような酸発生剤(B)としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のものを挙げることができる。

【0104】オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムビレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 10-カンファースルホネート、

【0105】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムビレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシル・メチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメ

タンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0106】4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロフランイルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチル

テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0107】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1, 1-ビス(4'-クロロフェニル)-2, 2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリルフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフル

オロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0108】これらの酸発生剤(B)のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、シクロヘキシル・メチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

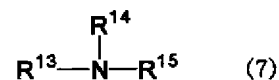
【0109】本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、レジストとしての感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、レジストとして矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0110】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することができる。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性がより向上し、またレジストとして解像度がさらに向上するとともに、露光から現像までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性がさらに改善される。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(7)

【0111】

【化55】



【0112】〔一般式(7)において、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0113】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4'-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4'-アミノフェニル)-1'-メチ

ルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0114】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(イ)の中では、トリ(シクロ)アルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類、ピペラジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0115】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸- α -ブチル、3-アダマンタンカルボン酸- α -ブチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ- α -ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸- α -ブチル、デオキシコール酸- α -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸- α -ブチル、リトコール酸- α -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。脂環族添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0116】また、他の添加剤としては、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフロノ.75,同ノ.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301,同EF303,同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171,同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430,同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710,サーフロンS-382,同SC-101,同SC-102,同SC-103,同SC-104,同SC-105,同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂(A)と酸発生剤(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0117】組成物溶液の調製
本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常、その使用に際して、全固形分濃度が、例えば5~50重量%、好ましくは10~25重量%となるように、溶剤に溶解したの

ち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸tert-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0118】n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢

酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類が好ましい。

【0119】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、例えばカルボキシル基等の酸性官能基に変換される反応を生じ、その結果レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、感放射線性樹脂組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベーク(以下、「PB」という。)を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、酸発生剤(B)の種類に応じて、遠紫外線、X線、電子線等を適宜選定して使用することができるが、特に、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上

に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

【0120】次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、未露光部も現像液に溶解し、好ましくない。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。前記有機溶剤の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶剤の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0121】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部および%は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2

本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

保存安定性：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、140℃に保持したホットプレート上で90秒間PBを行って作製した膜厚1μmのレジスト被膜を、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥したのち、膜厚を測定した。これを、初期残膜厚とする。また、組成物溶液を50℃の恒温槽に保持し、保持後の組成物溶液から毎日、前記と同様にしてレジスト被膜の作製、現像、水洗および乾燥を行ったのち、保持後の残膜厚を測定した。このとき、初期残膜厚に対する保持後の残膜厚の変化率が50%を超えるのに要する日数を求めて、保存安定性の尺度とした。この日数が大きいほど、保存安定性が良好であることを示す。
放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って作製した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0122】相対エッチング速度：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした乾燥膜厚0.5μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをCF₄とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。相対エッチング速度の小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。
感度：基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV30（ブルーワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC）を用い、組成物溶液を基板上にスピンコートしたのち、ホットプレート上で、表2に示す条件にてPBを行って、膜厚0.4μmのレジスト被膜を作製した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）により、マスクパターンを介して露光した。次いで、ホットプレート上で、表2に示す条件にてPEBを行ったのち、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（実施例1～16）または2.38×1/50%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（比較例1）により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。その際、線幅0.18μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を

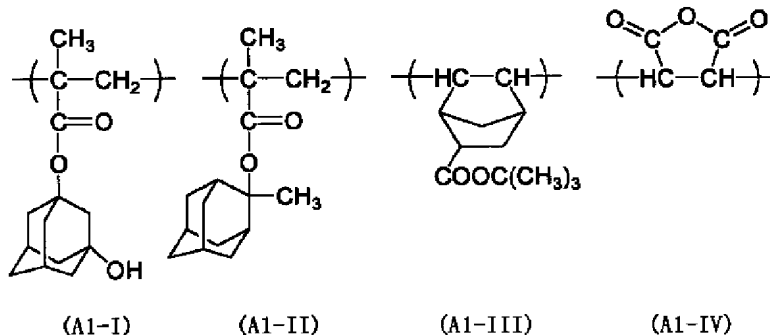
1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：最適露光量で露光したときに解像される最小のレジストパターンの寸法を解像度とした。

パターン形状：線幅0.20 μ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形状断面の下辺寸法 L_1 と上辺寸法 L_2 とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_2 / L_1 \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとし、これらの条件の少なくとも一つを満たさない場合を、パターン形状が“不良”であるとした。

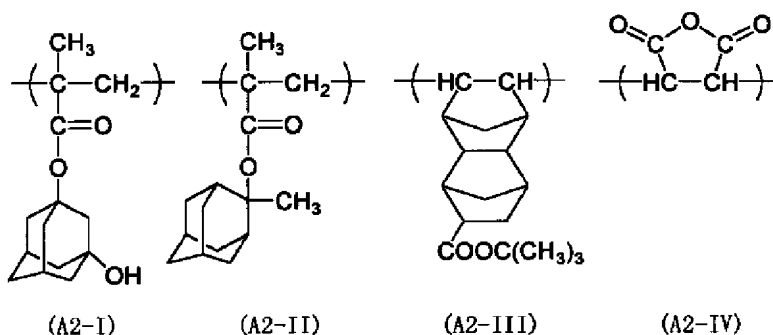
【0123】合成例1

還流管を装着したセパラブルフラスコに、窒素気流下で、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート27部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート



【0125】合成例2

仕込み原料として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート40部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート10部、8-ノルボルネン-2,3-ジカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン35部、無水マレイン酸15部、アジビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部



【0127】合成例3

仕込み原料として、2-(5'-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプチル)アクリレート25部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート15部、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40部、無水マレイン酸20部、アジビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部

13部、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40部、無水マレイン酸20部、アジビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を仕込み、65℃で5時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のn-ヘキサン/イソプロピルアルコール（重量比=3/1）混合溶媒中に注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を同じ混合溶媒で数回洗浄したのち、真空乾燥して、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A1-I)20モル%、(A1-II)10モル%、(A1-III)35モル%、(A1-IV)35モル%であり、 M_w が12,000の共重合体を収率60%で得た。この共重合体を、共重合体(A-1)とする。

【0124】

【化56】

を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A2-I)40モル%、(A2-II)10モル%、(A2-III)25モル%、(A2-IV)25モル%であり、 M_w が8,000の共重合体を収率62%で得た。この共重合体を、共重合体(A-2)とする。

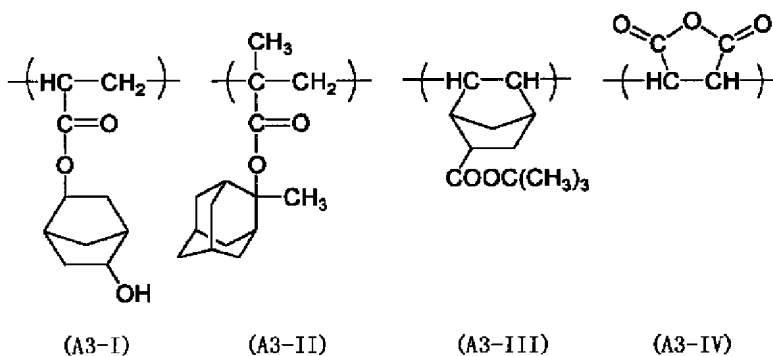
【0126】

【化57】

を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A3-I)20モル%、(A3-II)10モル%、(A3-III)35モル%、(A3-IV)35モル%であり、 M_w が13,000の共重合体を収率70%で得た。この共重合体を、共重合体(A-3)とする。

【0128】

【化58】



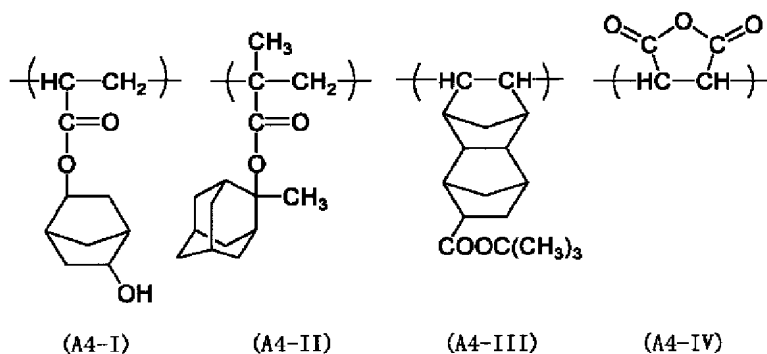
【 0129 】 合成例 4

仕込み原料として、2-(5'-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプチル)アクリレート40部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート10部、8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン35部、無水マレイン酸15部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1

と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A4-I)40モル%、(A4-II)10モル%、(A4-III)25モル%、(A4-IV)25モル%であり、Mwが10,000の共重合体を収率64%で得た。この共重合体を、共重合体(A-4)とする。

【 0130 】

【 化59 】



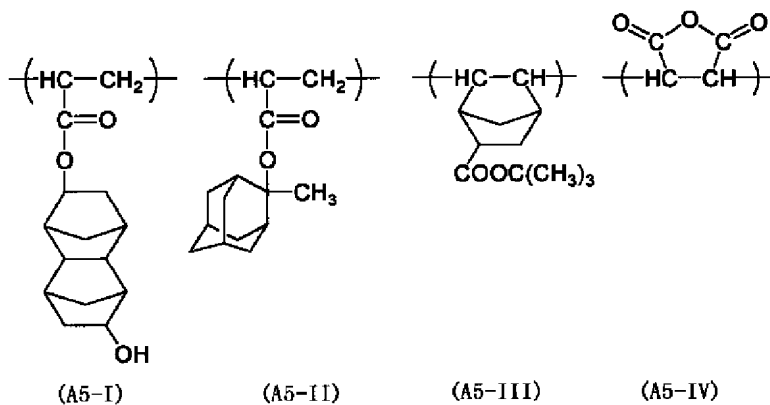
【 0131 】 合成例 5

仕込み原料として、3-(8'-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)アクリレート30部、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート12部、5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン38部、無水マレイン酸20部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と同様に

して、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A5-I)20モル%、(A5-II)10モル%、(A5-III)35モル%、(A5-IV)35モル%であり、Mwが12,000の共重合体を収率67%で得た。この共重合体を、共重合体(A-5)とする。

【 0132 】

【 化60 】



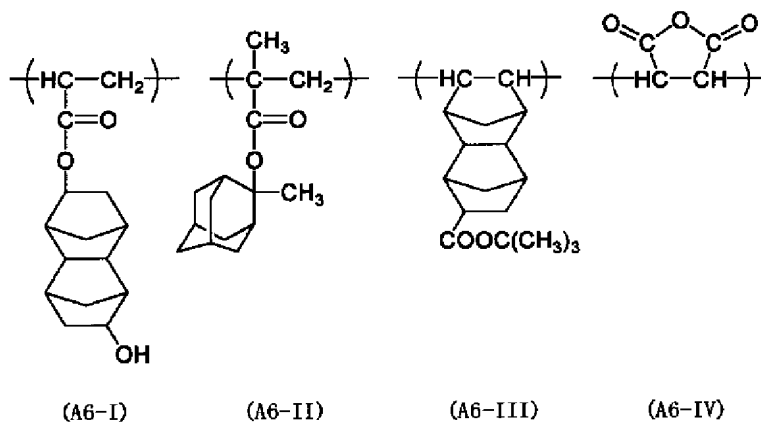
【0133】合成例6

仕込み原料として、3-(8'-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)アクリレート50部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート10部、8-ト-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン30部、無水マレイン酸10部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以

外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A6-I)40モル%、(A6-II)10モル%、(A6-III)25モル%、(A6-IV)25モル%であり、Mwが8,000の共重合体を収率58%で得た。この共重合体を、共重合体(A-6)とする。

【0134】

【化61】



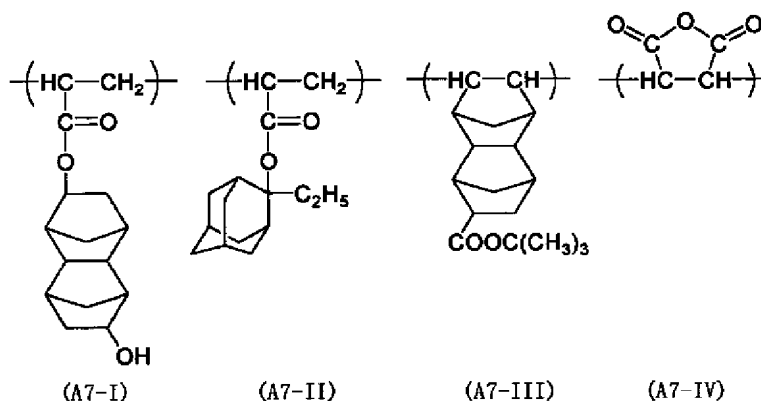
【0135】合成例7

仕込み原料として、3-(8'-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)アクリレート50部、2-エチル-2-アダマンチルアクリレート10部、8-ト-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン30部、無水マレイン酸10部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以

外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A7-I)40モル%、(A7-II)10モル%、(A7-III)25モル%、(A7-IV)25モル%であり、Mwが8,000の共重合体を収率58%で得た。この共重合体を、共重合体(A-7)とする。

【0136】

【化62】



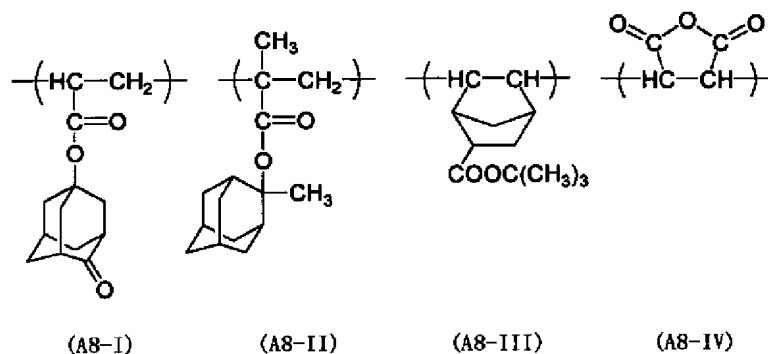
【0137】合成例8

仕込み原料として、4-オキソ-1-アダマンチルアクリレート27部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート13部、5-ト-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40部、無水マレイン酸20部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と

同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A8-I)20モル%、(A8-II)10モル%、(A8-III)35モル%、(A8-IV)35モル%であり、Mwが12,000の共重合体を収率67%で得た。この共重合体を、共重合体(A-8)とする。

【0138】

【化63】



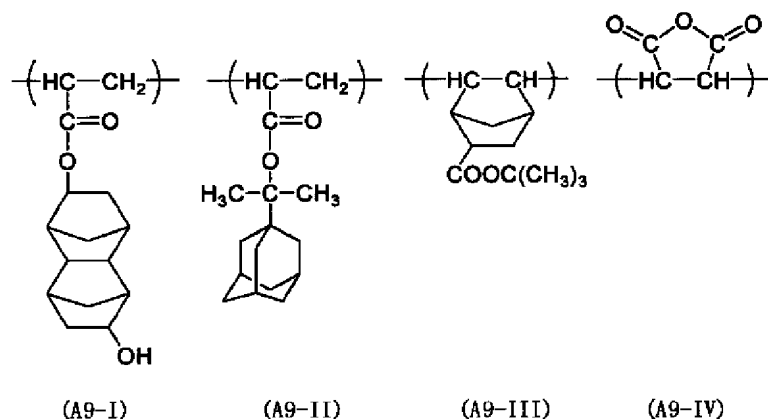
【 0139 】 合成例 9

仕込み原料として、3-(8'-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)アクリレート30部、(1-アダマンチル-1-メチルエチル)アクリレート16部、5-ノルブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン38部、無水マレイン酸20部、アゾビスイソブチロニトリル10部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例

1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A9-I)20モル%、(A9-II)10モル%、(A9-III)35モル%、(A9-IV)35モル%であり、Mwが12,000の共重合体を収率67%で得た。この共重合体を、共重合体(A-9)とする。

【 0140 】

【 化 6 4 】

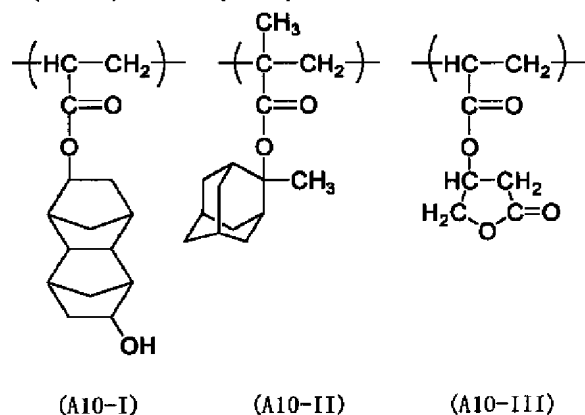


【 0141 】 合成例 10

仕込み原料として、3-(8'-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル)アクリレート50部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート35部、β-アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン15部、アゾビスイソブチロニトリル5部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が(A10-I)50モル%、(A10-II)30モル%、(A10-III)20モル%であり、Mwが9,000の共重合体を収率67%で得た。この共重合体を、共重合体(A-10)とする。

【 0142 】

【 化 6 5 】



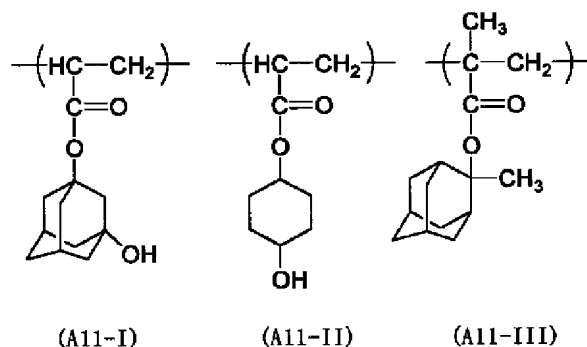
【 0143 】 合成例 11

仕込み原料として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート25部、4-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート50部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート25部、アゾビスイソブチロニトリル5部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率

が (A11-I) 20モル%、(A11-II) 60モル%、(A11-III) 20モル%であり、Mwが9,000の共重合体を収率67%で得た。この共重合体を、共重合体 (A-11) とする。

【0144】

【化66】

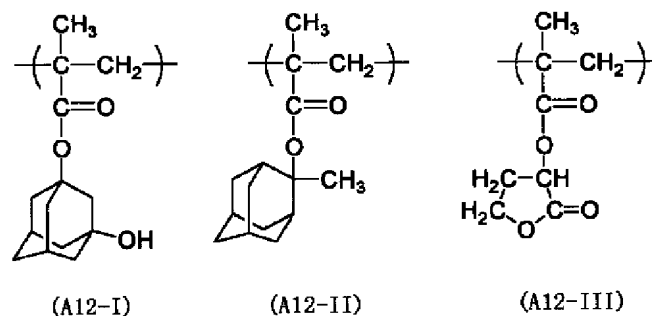


【0145】合成例12

仕込み原料として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート30部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート45部、 α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン25部、アゾビスイソブチロニトリル5部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含有率が (A12-I) 30モル%、(A12-II) 40モル%、(A12-III) 30モル%であり、Mwが8,500の共重合体を収率70%で得た。この共重合体を、共重合体 (A-12) とする。

【0146】

【化67】



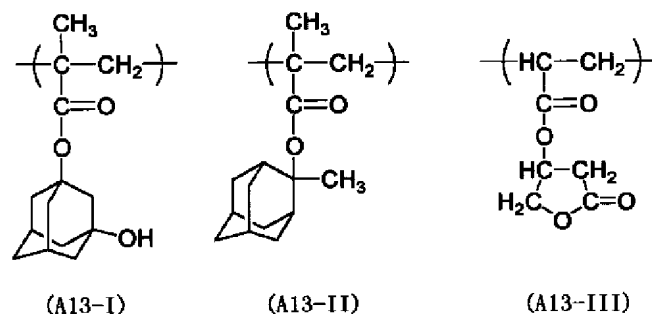
【0147】合成例13

仕込み原料として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート30部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート45部、 β -アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン25部、アゾビスイソブチロニトリル5部およびテトラヒドロフラン100部を用いた以外は、合成例1と同様にして、下記式に示す各繰返し単位の含

有率が (A13-I) 30モル%、(A13-II) 40モル%、(A13-III) 30モル%であり、Mwが8,900の共重合体を収率72%で得た。この共重合体を、共重合体 (A-13) とする。

【0148】

【化68】



【0149】比較重合例1

アクリル酸テトラヒドロピラニル18.28部、アクリル酸トリシクロデカニル25部、アゾイソブチロニトリル0.2部およびモードシルメルカプタン0.1部を1,2-ジエトキシエタン100部に溶解し、65℃で5時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のメチル

アルコール中に注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を減圧乾燥して、アクリル酸テトラヒドロピラニルおよびアクリル酸トリシクロデカニルの各含有率がともに50モル%であり、Mwが20,000の共重合体を収率35%で得た。この共重合体を、樹脂 (a-1) とする。

【0150】

【実施例】実施例1～18、比較例1

表1に示す成分を混合して均一溶液としたのち、孔径
0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過して、各組成
物溶液を調製し、各種評価を行った。評価結果を、表3
に示す。各実施例および比較例中の樹脂以外の成分は、
下記のとおりである。酸発生剤（B）

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンス
ルホネート

B-2：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブ
タンスルホネート

B-3：4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチ
オフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4：ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノ

ナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-5：トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.
2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド
酸拡散制御剤

C-1：トリ-n-オクチルアミン

C-2：メチルジシクロヘキシルアミン

C-3：1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン

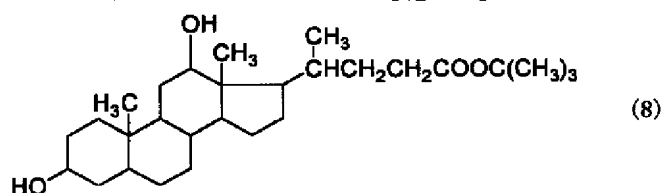
C-4：4-ヒドロキシキノリン

他の添加剤

D-1：デオキシコール酸tert-ブチル（下記式（8）参
照）

【0151】

【化69】



【0152】D-2：1,3-アダマンタンジカルボン酸
ジ-tert-ブチル溶剤

E-1：2-ヘプタノン

E-2：2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

E-3：プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテ

ート

E-4：3-エトキシプロピオン酸エチル

E-5：シクロヘキサノン

【0153】

【表1】

表 1

	樹 脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (95)	B-2 (1.5)	C-2 (0.03)	D-1 (5)	E-1 (480)
実施例 2	A-1 (100)	B-1 (1.5)	C-1 (0.03)	—	E-1 (480)
実施例 3	A-2 (95)	B-1 (1.5)	C-2 (0.03)	D-1 (5)	E-2 (480)
実施例 4	A-2 (95)	B-1 (0.5) B-2 (1.0)	C-1 (0.01) C-4 (0.01)	D-1 (5)	E-2 (420) E-4 (100)
実施例 5	A-3 (100)	B-2 (1.5)	C-3 (0.03)	—	E-3 (480)
実施例 6	A-3 (95)	B-3 (1.5) B-5 (0.5)	C-1 (0.03)	D-1 (5)	E-1 (480)
実施例 7	A-4 (95)	B-3 (1.5)	C-4 (0.03)	D-1 (5)	E-2 (420) E-4 (100)
実施例 8	A-4 (95)	B-2 (1.0) B-3 (1.0)	C-2 (0.03)	D-2 (5)	E-1 (480)
実施例 9	A-5 (95)	B-4 (1.5)	C-1 (0.03)	D-1 (5)	E-1 (530)
実施例10	A-5 (95)	B-2 (1.5)	C-2 (0.03)	D-2 (5)	E-1 (530)
実施例11	A-6 (100)	B-1 (1.5) B-5 (0.3)	C-1 (0.03)	—	E-1 (530)
実施例12	A-7 (95)	B-2 (1.5) B-5 (0.3)	C-1 (0.03)	D-1 (5)	E-1 (300) E-3 (150)
実施例13	A-8 (95)	B-1 (1.5)	C-1 (0.03)	D-1 (5)	E-1 (480)
実施例14	A-9 (90)	B-2 (1.5)	C-1 (0.03)	D-1 (10)	E-1 (450)
実施例15	A-10(90)	B-4 (1.5)	C-1 (0.03)	D-2 (10)	E-1 (410)
実施例16	A-11(90)	B-4 (1.5)	C-1 (0.03)	D-2 (10)	E-1 (410)
実施例17	A-12(90)	B-2 (2.0)	C-3 (0.04)	D-1 (10)	E-1 (400) E-5 (100)
実施例18	A-13(90)	B-2 (2.0)	C-3 (0.04)	D-1 (10)	E-1 (400) E-5 (100)
比較例 1	a-1 (100)	B-1 (1.5)	C-1 (0.03)	—	E-1 (530)

【0154】

【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEB	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例 1	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 2	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 3	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 4	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 5	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 6	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 7	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 8	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 9	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 10	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 11	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 12	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 13	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 14	0.4	ARC	140	90	140	90
実施例 15	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 16	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 17	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 18	0.4	ARC	130	90	130	90
比較例 1	0.4	ARC	140	90	140	90

【0155】

【表3】

表 3

	保存安定性	放射線透過率 (193nm %)	相対エッチング 速度	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状
実施例 1	60日以上	65	1.4	16	0.15	良好
実施例 2	60日以上	63	1.5	15	0.15	良好
実施例 3	60日以上	67	1.3	17	0.15	良好
実施例 4	60日以上	66	1.3	17	0.15	良好
実施例 5	60日以上	62	1.6	15	0.15	良好
実施例 6	60日以上	64	1.6	15	0.15	良好
実施例 7	60日以上	64	1.4	16	0.15	良好
実施例 8	60日以上	64	1.4	17	0.15	良好
実施例 9	60日以上	62	1.6	15	0.15	良好
実施例 10	60日以上	62	1.5	17	0.15	良好
実施例 11	60日以上	65	1.2	16	0.15	良好
実施例 12	60日以上	65	1.2	16	0.15	良好
実施例 13	60日以上	63	1.5	17	0.15	良好
実施例 14	60日以上	64	1.4	18	0.15	良好
実施例 15	60日以上	70	1.4	16	0.15	良好
実施例 16	60日以上	70	1.5	15	0.15	良好
実施例 17	60日以上	71	1.5	13	0.15	良好
実施例 18	60日以上	71	1.5	14	0.15	良好
比較例 1	10日	70	2.5	13	0.25	不良

【0156】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性

放射線、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、に感応する化学

増幅型レジストとして、組成物としての保存安定性が優
れ、かつ放射線に対する透明性が高く、しかもドライエ
ッチング耐性、感度、解像度、パターン形状等のレジス

トとしての基本物性に優れており、今後さらに微細化が
進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好
適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 梶田 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AC04
AC05 AC06 AC08 AD03 BE00
BG00 FA03 FA12 FA17
4J002 BG041 BG051 BG071 BK001
EB006 EB126 EQ016 EU046
EU186 EV216 EV246 EV266
EV296 EV306 EW176 EY006
FD206 GP03